

## F. PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHINA, Sohta  
NS Building  
2-22, Tanimachi 2-chome  
Chuo-ku  
Osaka-shi  
Osaka 540-0012  
JAPON

RECEIVED  
MAY - 1 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Date of mailing (day/month/year) 27 March 2001 (27.03.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FP-6121PCT	
International application No. PCT/JP99/04472	International filing date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

## Name and Address

KUMEGAWA, Masahiro  
Daikin Industries, Ltd.  
Yodogawa-seisakusho  
1-1, Nishihitotsuya  
Settsu-shi  
Osaka 566-8585  
Japan

State of Nationality  
JP

State of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

## Name and Address

KUMEGAWA, Masahiro  
2442-2, Okawa-cho  
Tomidanaka, Okawa-gun  
Kagawa 761-0902  
Japan

State of Nationality  
JP

State of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Yukari NAKAMURA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TENT COOPERATION TRI

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

31 March 2000 (31.03.00)

International application No.

PCT/JP99/04472

Applicant's or agent's file reference

FP-6121PCT

International filing date (day/month/year)

20 August 1999 (20.08.99)

Priority date (day/month/year)

24 August 1998 (24.08.98)

Applicant

ARAKI, Takayuki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 March 2000 (13.03.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Maria Kirchner

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHINA, Sohta  
NS Building  
2-22, Tanimachi 2-chome  
Chuo-ku  
Osaka-shi  
Osaka 540-0012  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)	
Applicant's or agent's file reference FP-6121PCT	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP99/04472	International filing date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 24 August 1998 (24.08.98)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
24 Augu 1998 (24.08.98)	10/237749	JP	08 Octo 1999 (08.10.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Carlos Naranjo  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

4T  
1000  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6121PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04472	International filing date (day/month/year) 20 August 1999 (20.08.99)	Priority date (day/month/year) 24 August 1998 (24.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 127/12		
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 13 March 2000 (13.03.00)	Date of completion of this report 24 August 2000 (24.08.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04472

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04472

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

None of the documents cited in the international search report discloses the inventions described in Claims 1-9, and therefore the subject matter of these claims appears to be novel and appears to involve an inventive step.

Document 1 does not disclose a coating comprising a continuous fluoropolymer layer, and document 2 does not disclose a thin coating film of less than 3  $\mu\text{m}$  thick.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

REC'D 12 SEP 2000

WIPO

PCT

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6121PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 99/04472	国際出願日 (日.月.年) 20.08.99	優先日 (日.月.年) 24.08.98	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup>		C09D127/12	
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で            ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.03.00	国際予備審査報告を作成した日 24.08.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近 藤 政 克 印	4 V	9 7 3 4
電話番号 03-3581-1101 内線 3483			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                                     |   |       |        |                      |
|-------------------------------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- ☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- ☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。
- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
- ☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- ☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
4. 補正により、下記の書類が削除された。
- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項
- ☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図
5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1-9 有  
請求の範囲 無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1-9 有  
請求の範囲 無

産業上の利用可能性 (IA)

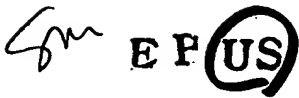
請求の範囲 1-9 有  
請求の範囲 無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-9に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性・進歩性を有する。

文献1には、含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜について開示されておらず、文献2には、3  $\mu$ m未満の薄層被膜について開示されていない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6121PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/04472	国際出願日 (日.月.年) 20.08.99	優先日 (日.月.年) 24.08.98
出願人 (氏名又は名称) ダイキン工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> C09D127/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> C09D127/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-157578, A (ダイキン工業株式会社), 17. 6 月, 1997 (17. 06. 97), 特許請求の範囲, 第89段 落, 実施例&EP, 866107, A1&WO, 97/2177 6, A1	1-9
X	WO, 97/48774, A1 (ダイキン工業株式会社), 24, 12月, 1997 (24. 12. 97), 特許請求の範囲, 実施例 &EP, 90900, A1	1-9
A	JP, 63-54409, A (ダイキン工業株式会社), 8. 3 月, 1988 (08. 03. 98), 特許請求の範囲&EP, 13 5917, A1&US, 4544720, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

Oct. 11. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克



4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

M.H

世界知的所有権機関  
国際事務局

PCT

特許条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 127/12	A1	(11) 国際公開番号 WO00/11093  (43) 国際公開日 2000年3月2日 (02.03.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04472</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月20日 (20.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/237749 1998年8月24日 (24.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP] 田中義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP] 久米川昌浩 (KUMEGAWA, Masahiro) [JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: THIN COATING FILM MADE OF FLUOROPOLYMER AND METHOD OF FORMING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 フッ素ポリマーからなる薄層被膜およびその形成方法</p> <p>(57) Abstract A method by which a thin fluoropolymer film having heat resistance and nontackiness directly bonded to a base is formed thereon without impairing features of the base, such as reflecting properties and light transmission. The coating film, which comprises a continuous fluoropolymer layer directly bonded to a base, has a thickness less than 3 <math>\mu\text{m}</math> and is characterized in that the fluoropolymer has hydrophilic functional groups and a crystalline melting point of 200 <math>^{\circ}\text{C}</math> or higher.</p>		

(57)要約

耐候性、水性分散液としての安定性、造膜性、および塗膜の機械的強度に優れ、塗膜の耐水性や耐汚染性が向上したフッ素系共重合体の水性分散液を提供する。

(a) フルオロオレフィンに基づく重合単位、(b) プロピレンに基づく重合単位、(c) エチレンに基づく重合単位および/または(d) ブチレンに基づく重合単位からなる共重合体であって、その融点が40～150℃の範囲にあるフッ素系共重合体が水に分散されている水性分散液。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BJ	ベナン	GM	ガンビア	MC	モナコ	TC	トーゴ
BR	ブラジル	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
CA	カナダ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CN	中国	IN	インド	NE	ネジュール	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		



## 明 細 書

### フッ素ポリマーからなる薄層被膜およびその形成方法

#### 技術分野

本発明は耐熱性、非粘着性を有する特定の含フッ素ポリマーの連続層が透明性を維持した状態で基材に接着した被膜に関し、特に含フッ素ポリマーの層を薄膜化した被膜、さらにはその含フッ素ポリマーの薄層被膜の形成方法に関する。

#### 背景技術

含フッ素ポリマーは特に耐熱性、防汚性、非粘着性、耐候性、耐薬品性、低屈折率性、電気絶縁性に優れているため、それらを用いて被覆用の形態とした塗料やフィルムは種々の用途に利用され、また利用することを望まれている。とくに、PTFE、PFA、FEPに代表される耐熱性が高く（300℃以上）、融点が高い（250℃以上）パーフルオロ系のフッ素樹脂は上記特性を最も優れたレベルで有しており最適な材料といえる。

一方、たとえば電気ストーブ、ガスストーブ、石油ストーブなどのヒーターを有する暖房機器の放熱板や反射板、オーブンレンジ、オーブントースター、魚焼きグリルなどの加熱調理器の内壁などには熱（放射熱）を逃がさないよう、またはある一点に集熱させるため、アルミニウム溶融メッキ鋼板にブライト加工を施して金属光沢をもたせた材料やステンレス鋼板、鏡類などの反射率の高い材料が用いられており、基材の熱線反射率を低下さ

せないように、耐熱性、非粘着性、防汚性を有する含フッ素ポリマーを被覆することが望まれている。そのためには、上記機能を有する含フッ素ポリマーを透明に、かつなるべく厚さを薄くして基材に被覆することが望ましい。

しかし、これらの含フッ素ポリマーは、利用しようとするその優れた非粘着性に起因して、金属などの基材との接着性が充分でないという本質的な問題がある。フッ素ポリマーと、金属などの基材と接着させる方法としてはつぎの方法があげられる。

1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に粗面化する方法。
2. 耐熱性エンブラや金属粉末等を主成分とするプライマー層を基材と含フッ素ポリマーの間に設ける方法。
3. フッ素ポリマーをフィルムの形態とし、接着面にナトリウムエッチングなどの化学的表面処理を行う方法。
4. 接着剤を用いる方法。

これらの方法を、単独で、または組み合わせて行うことが知られている。しかし、1の処理だけでは接着力が不十分で、温度や湿度などの環境変化だけでも剥離してしまう。2については、プライマー層が着色しておりこれらの処理を行うだけで反射性などの基材の特徴を失ってしまう。また、3についてはフィルムの着色が起きて基材の外観、特徴を低下させ、たとえ透明な表面処理が可能となっても、接着力が不十分で高温での使用時に熱変形で剥離してしまい、結局1、2、4の方法と組み合わせなくてはならず、上記と同様、基材の特徴を失ってしまう。4については、接着剤自体透明性がなかったり、

耐熱性が不十分で高温での使用時に着色、白化したり、発泡、剥離を起こしてしまう。

つまり、耐熱性と非粘着性を有する含フッ素ポリマーをフッ素の特性を低下させずに直接基材に接着した透明な被膜は得られていない。

またさらに、耐熱性と非粘着性を有する含フッ素ポリマーは一般的に溶剤類に不溶でかつ結晶融点の高いものから選ばれ、本発明のもう一方の目標である、これらの含フッ素ポリマーの透明な連続層を厚さを極端に薄くして基材に接着させることは困難であり、上記従来の接着層を設ける方法では、薄層被膜は得られていない。

上記の事実に鑑み、本発明の目的は、その基材が持っている反射性や透光性などの特徴を低下させないで、耐熱性、非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜をその基材に直接接着させ形成する方法を提供するものである。また、その結果得られる基材に直接接着してなる含フッ素ポリマーの薄層被膜を提供するものである。

### 発明の開示

本発明は、基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であって、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が200℃以上であることを特徴とする厚さが3  $\mu$ m未満の薄層被膜に関する。

この場合、含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜の厚さが2  $\mu$ m以下であるのが好ましく、さらには1  $\mu$ m以下であるのが好ましい。

また、被膜中の含フッ素ポリマーの結晶融点が300℃

以上であるのが好ましい。

また、親水性の官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれか1種以上であるのが好ましい。

また、親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーが(a)ヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種0.05～50モル%と、(b)前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50～99.95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーであるのが好ましい。

また、官能基を有するエチレン性単量体(a)がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種であるのが好ましい。

また、本発明は、粒子径1～200nmの微粒子状の親水性官能基を有する含フッ素ポリマー0.1～70重量%と水30～99.9重量%からなる前記の薄層被膜を形成するための水性分散体に関する。

さらに、本発明は、前記水性分散体を用いて基材に塗布した後、含まれる含フッ素ポリマーの結晶融点以上に焼成することを特徴とする前記薄層被膜の形成方法にも関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、前記目的を達成するために検討を重ねた結果、耐熱性、非粘着性を有する特定の含フッ素ポリ

マーを用いること、また当該含フッ素ポリマーを特定の方法で被覆することによって、上記含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜を基材に直接接着できること、かつその被膜を3  $\mu$ m未満さらには2  $\mu$ m以下と極端に薄い層として形成できることを見出した。

さらに、その結果、得られる被膜は透明性が高く、基材が持っている反射性や透光性などの特性を低下させずに被覆できるものである。

本発明は、まず基材に直接接着してなる含フッ素ポリマーの連続層からなる新規な薄層被膜に関する。

本発明の含フッ素ポリマーの連続層からなる薄層被膜とは、含フッ素ポリマーをマトリックスとした連続被膜であって基本的には含フッ素ポリマーのみからなるフィルム状に成膜された被膜であることが好ましく、含フッ素ポリマーの非粘着性、防汚性、撥水性、低摩擦性などの優れた表面特性を最も効果的に利用できる。

また、含フッ素ポリマーをマトリックスとした連続層に、被膜の透明性や含フッ素ポリマーの優れた特性を低下させない範囲で無機や有機の充填剤を分散させることもできる。たとえば、被膜の機械特性、耐摩耗性の改善を目的として、微粒子状のシリカ類（コロイダルシリカ等）、耐熱性樹脂（ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド等）を被膜中に分散させてもよい。

本発明の薄層被膜において、被膜中の含フッ素ポリマーは、その分子構造中に親水性の官能基を有するものであり、かつ結晶融点が200℃以上のものである。本発明の薄層被膜は、これらの含フッ素ポリマーの連続層からなる3  $\mu$ m未満の被膜であり、基材に直接接着したも

のである。

本発明の含フッ素ポリマー中の親水性の官能基とは、水分子とイオン結合や水素結合をする能力を有する官能基をいい、ヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、カルボニル基、アミノ基などの酸素、窒素、イオウなどの原子を含む基があげられる。なかでもヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩が好ましい。これらの親水性の官能基の効果によって、高融点で溶剤に不溶な含フッ素ポリマーであっても、薄く均一で透明な被膜を得ることができる。

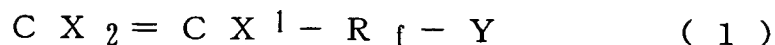
また同時に、これらの官能基の効果によって基材との強固な接着性も付与することができるものである。

親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーは、具体的には、(a) 前述の親水性の官能基のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種0.05～50モル%と(b) 前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50～99.95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーであることが好ましい。さらに、官能基を有するエチレン性単量体(a) がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種であることが、薄層被膜の耐熱性、非粘着性を低下させない点で好ましい。

さらに耐熱性の点でヒドロキシル基が最も好ましい。そのなかでも、(a) が前記親水性官能基を有する含フ

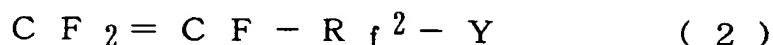
ッ素エチレン性単量体であることが好ましい。

この親水性基を有する含フッ素ポリマーを構成する成分の1つである前記親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) としては式 (1) :

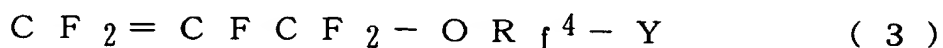


(式中、Y は  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸塩、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸塩、X および  $\text{X}^1$  は同じかまたは異なり、水素原子またはフッ素原子、 $\text{R}_f$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基、炭素数 1 ~ 40 の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数 1 ~ 40 のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す) で示される官能基含有含フッ素エチレン性単量体であるのが好ましい。

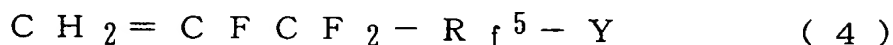
また、親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) の具体例としては、式 (2) :



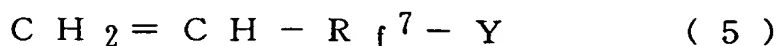
[式中、Y は式 (1) の Y と同じ、 $\text{R}_f^2$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基または  $\text{OR}_f^3$  ( $\text{R}_f^3$  は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 40 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基) を表わす]、式 (3) :



[式中、Y は式 (1) の Y と同じ、 $\text{R}_f^4$  は炭素数 1 ~ 39 の 2 価の含フッ素アルキレン基または炭素数 1 ~ 39 のエーテル結合を含む 2 価の含フッ素アルキレン基を表わす]、式 (4) :



[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $R_f^5$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、または $OR_f^6$ ( $R_f^6$ は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基)を表わす]または式(5)：

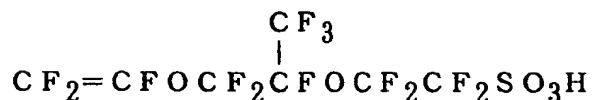
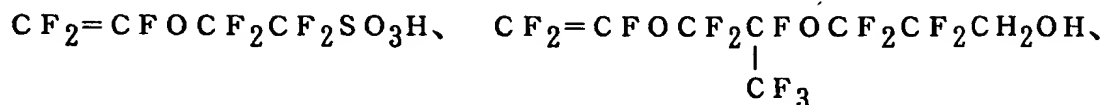
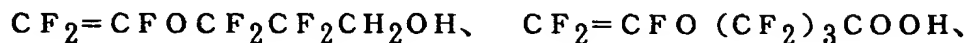


[式中、Yは式(1)のYと同じ、 $R_f^7$ は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基]で示されるものなどがあげられる。

式(2)～式(5)の親水性基含有含フッ素エチレン性単量体が、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

これらのなかでも、官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)との共重合性や、えられた重合体の耐熱性の面より式(2)、式(4)の化合物が好ましく、とくに式(4)の化合物が好ましい。

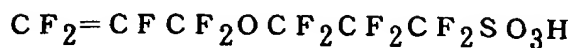
式(2)で示される親水性基含有含フッ素エチレン性単量体として、さらに詳しくは、



などが例示される。

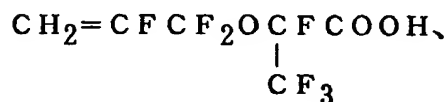
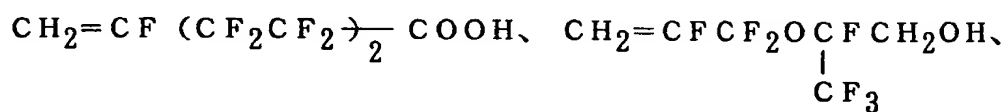
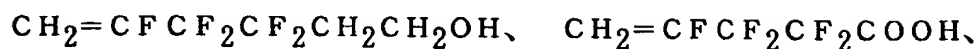


式（３）で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、



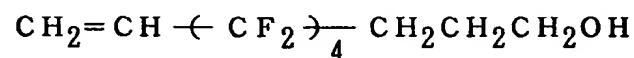
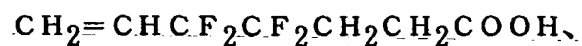
などが例示される。

式（４）で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、



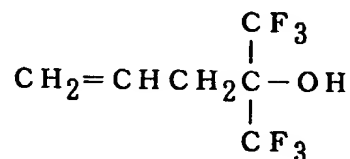
などが例示される。

式（５）で示される親水性基含有含フッ素単量体としては、



などが例示される。

その他



などもあげられる。

親水性基含有含フッ素エチレン性単量体（a）と共重合する前述の官能基を含有しない含フッ素エチレン性単量体（b）は公知の単量体より適宜選択することができ、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、防汚性、低摩擦性を含フッ素ポリマーに与える。

具体的な含フッ素エチレン性単量体（b）としては、テトラフルオロエチレン、式（6）： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$  <sup>8</sup> [ $\text{R}_f$  <sup>8</sup>は $\text{CF}_3$ または $\text{OR}_f$  <sup>9</sup>（ $\text{R}_f$  <sup>9</sup>は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）を表わす]、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテン、



(式中、 $X^2$  は水素原子、塩素原子またはフッ素原子から選ばれる、 $n$  は 1 ~ 5 の整数) などがあげられる。

また、親水性基含有含フッ素エチレン性単量体（a）と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体（b）に加えて、耐熱性や、非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。このばあいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ぶことが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

本発明において用いられる親水性基含有含フッ素ポリマー中の官能基含有含フッ素エチレン性単量体（a）の含有率は、ポリマー中の単量体の全量の0.05～50モル％である。本発明の薄層被膜の種類、形状、塗装方

法、フィルム形成方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05～20モル%、特に好ましくは0.1～10モル%である。

親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)の含有率が0.05モル%未満であると、成膜後の被膜の透明性が不十分であったり基材の表面との接着性が充分えられにくく、温度変化や薬品の浸透などにより剥離などをおこしやすい。また、50モル%を超えると耐熱性を低下させ、高温での焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどが発生し、意匠性を低下させたり、被覆層の剥離や熱分解生成物の溶出などをおこしやすい。

前記親水性基含有含フッ素ポリマーは前述の親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と、親水性基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)とを周知の重合方法で共重合することによって行うことができる。その中でも主としてラジカル共重合による方法が用いられる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、重合温度によって制御される。生成する含フッ素ポリマーの組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

含フッ素ポリマーからなる被膜は、200℃以上といった高い結晶融点を有するのが好ましい。低すぎる融点

は、高温での使用時において被膜が熔融し形状が安定に保たれなかったり、被膜の機械的強度が極端に低下したりして、耐摩耗性が悪くなったり、傷が付きやすくなったりする。用途によって異なるが、好ましくは結晶融点が250℃以上、特に好ましくは300℃以上のものである。本発明によるとこれら高融点の含フッ素ポリマーにおいても均質で透明な薄膜の形成を可能とし、さらに高温での使用を可能とする。

本発明の薄層被膜中の含フッ素ポリマーは、十分な耐熱性を有することが好ましい。たとえばDTGA分析装置を用いて測定される、空气中で1%重量が減少する温度が300℃以上のものが好ましい。熱分解温度が低いものは、たとえば高温にさらされる暖房用ヒーター、加熱調理器等での使用時に、発泡や剥離、着色などが起き、被膜の透明性、均質性を低下させ、その結果エネルギー効率などを低下させてしまうものである。実際の用途によって若干異なるが、好ましくは320℃以上、もっとも好ましくは330℃以上の1%重量減分解耐熱温度を持つものであり、高温で使用する種々の用途に利用可能となる。

本発明の薄層被膜（含フッ素ポリマーからなる層）は、表面の対水接触角が95度以上のものが好ましい。低い接触角のものは、非粘着性や防汚性が悪く、使用時にごみや汚れが付着し、それによって光や熱などの透過性や反射性を低下させてしまう。用途によって異なるが、加熱調理器などの油や食材のこびり付きや焦げ付きの可能性の高いものは100度以上の対水接触角を持つのが好ましい。

上記の要件に適合した含フッ素ポリマーとして具体的には、テトラフルオロエチレンを主成分とする含フッ素ポリマーが好ましい。さらに具体的には、本発明で用いる親水性基含有含フッ素ポリマーの好ましいものをつぎにあげる。

(I) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) 0.05 ~ 50 モル% とテトラフルオロエチレン 50 ~ 99.95 モル% との重合体 (I) (PTFE タイプ)。

この重合体は耐熱性、耐薬品性、非粘着性が最もすぐれており、さらに摺動性 (低摩擦性、耐摩耗性) を有する点ですぐれている。

(II) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体 (a) を単量体の全量に対して 0.05 ~ 50 モル% 含み、さらに該単量体 (a) を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン 85 ~ 99.7 モル% と前記式 (6) :



[  $\text{R}_f^8$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{OR}_f^9$  ( $\text{R}_f^9$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基) から選ばれる] で示される単量体 0.3 ~ 15 モル% との重合体 (II)。たとえば親水性基を有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFA タイプ)、親水性基を有するテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン重合体 (FEP タイプ) または親水性基を有するテトラフルオロエチレン-パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) -ヘキサフルオロプロピレン 3 元共重合体。

この重合体は前記 (I) の PTFE タイプとほぼ同等の耐熱性、耐薬品性、非粘着性を有し、さらに透明性を

有する点ならびに熔融可能であり、塗料の形態で塗布しても熱により透明化および表面平滑化が可能な点ですぐれている。

(III) 親水性基含有含フッ素エチレン性単量体(a)を単量体の全量に対して0.05～50モル%含み、さらに該単量体(a)を除く単量体の全量に対して、テトラフルオロエチレン40～80モル%、エチレン20～60モル%、その他の共重合可能な単量体0～15モル%との重合体(ETFEタイプ)。

この重合体はすぐれた耐熱性、防汚性、耐候性をもち、透明性にすぐれている点、さらにすぐれた機械的強度を有し、硬く強靱である点、ならびに熔融流動性がすぐれているために成膜性や、樹脂などの基材への被覆(積層など)が容易である点ですぐれている。

本発明の薄層被膜とは、前述の耐熱性や非粘着性を有する含フッ素ポリマーの連続層からなる3 $\mu$ m未満の薄層被膜であり、種々の基材に直接接着した積層体の形態で使用される。基材に本発明の薄層被膜を施すことによって、光線や熱線の透過率や反射率を必要とする用途に含フッ素ポリマーの耐熱性や非粘着性、防汚性などの優れた機能を与えうる。

被膜の厚さが大きすぎると、光線や熱線が含フッ素ポリマーの層を通過するときに損失してしまい、目標とする透過率や反射率が得られなくなる。さらに、光や熱の伝達効率の向上の点で被膜の厚さは2 $\mu$ m以下、さらには1 $\mu$ m以下であることが好ましく、本発明の方法によると可能となり、特に好ましくは0.5 $\mu$ m以下、さらに0.1 $\mu$ m以下の薄膜も可能となるものである。

本発明の薄層被膜を得るためには、親水性基を有する含フッ素ポリマーをいかなる形態で基材に適用しても良いが、親水性基を有する含フッ素ポリマーからなる塗料（または表面処理剤）の形態で用いられ、それによって上記のように薄膜（含フッ素ポリマーの層）を効率よく基材に形成できるため好ましい。含フッ素ポリマーをフィルム形態に成形して適応する方法は3  $\mu$ m未満の薄膜として含フッ素ポリマーを均一に基材に接着させることは困難である。

本発明の薄層被膜を得るために、基材に塗料（または表面処理剤）の形態で適用する場合、含フッ素ポリマーの水性分散体、有機溶剤分散体、粉体、オルガノゾル、オルガノゾルの水性分散体などの形態をとり得る。親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーの微粒子が水中に分散された水性分散体組成物の形態を用いるのが、基材に含フッ素ポリマーの層を均一に適用し、薄膜を形成することができる点で好ましい。

この水性分散体には、微粒子の分散安定性を高めるための界面活性剤が配合されていても良い。また、被膜としたときの透明性や光・熱の透過性を低下させたり、非粘着性、耐熱性を低下させない範囲で、消泡剤、粘度調節剤、レベリング剤などの添加剤を添加しても良い。

水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーは前述の含フッ素ポリマーが粒径で0.001～1.0  $\mu$ mの微粒子状で分散されており、含フッ素ポリマーの層をより均一に適用して、薄膜を形成するために、粒径は0.2  $\mu$ m以下であることが好ましく、特に0.1  $\mu$ m以下であることが好ましい。

水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーの含有量は 1 ～ 70 重量 % (以下、% という) の範囲で選択され、一般には組成物の粘度や塗装方法に応じて上記のような薄膜を形成するのに適するように調整され、好ましくは 5 ～ 60 %、特に好ましくは 5 ～ 50 % である。

本発明の水性分散体は、種々の方法で製造することができる。具体的にはたとえば、

- ・懸濁重合法などでえられた官能基を有する含フッ素ポリマーの粉末を微粉碎し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、
- ・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散液を製造し、必要に応じてさらに界面活性剤や添加剤を配合する方法

などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粒径化）から、乳化重合法により直接水性分散液を製造する方法が好ましい。

塗装方法は特に限定されず、はけ塗り、スプレー、ロールコート、フローコート法など通常の塗料の塗装方法を採用できる。本発明のように薄膜化を目標とした場合、ディップコーター、スピンコーター、グラビアコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター、ロッドコーター、トランスファロールコーター、リバーズロールコーターなどの方法が好ましい。

たとえば、これらの方法で上記の水性分散体組成物を塗布後、乾燥し、含まれる親水性基含有含フッ素ポリマーの種類に応じて、その融点以上で焼成することによって、均一で薄い含フッ素ポリマーの層を構造体を与えることができる。また、前述の例示（I）の P T F E タイ



プの親水性基含有含フッ素ポリマーを塗布したものは 300 ~ 410 °C、好ましくは 350 ~ 400 °C、特に好ましくは 370 ~ 400 °C で焼成される。前述の例示 (I I) の P F A や F E P のタイプのパーフルオロ系の親水性基含有含フッ素ポリマーを塗布したものは 300 ~ 410 °C、好ましくは 310 ~ 380 °C、特に好ましくは 310 ~ 350 °C で焼成される。

本発明の薄層被膜は、基材と充分に接着している必要がある。必要な接着力は、用途、使用部位、使用環境によって異なるが、接着強度が測定できるならば基材に対して 90 度剥離試験で 0.5 kgf / cm 以上、好ましくは 1.0 kgf / cm、特に好ましくは 1.5 kgf / cm の接着強度を持つものが好ましい。また、直接剥離強度を測定するのが困難な場合、たとえば、J I S K 5 4 0 0 に規定されている塗板の碁盤目試験で 90 / 100 マス以上密着していること（初期密着していること）、ラビングテスターを用いて 250 g / cm<sup>2</sup> の荷重での 100 往復以上の耐摩耗試験でも密着し被膜が残っていること（耐摩耗性があること）、95 °C 以上の熱水浸漬試験において 10 時間以上密着していること（耐久性があること）などの条件のいずれか 1 つ以上、好ましくはすべてを満たしていることが好ましい。

含フッ素ポリマーの被膜を薄膜として基材上に接着させ、また基材の反射率や透過率を低下させないで被膜を適用するためには、含フッ素ポリマーの被膜をバインダー層などを介さずに直接接着することが好ましい。その手法としては、含フッ素ポリマー層に用いる含フッ素ポリマーの分子構造内に、基材との接着に寄与する官能基

を導入する方法があげられる。

基材との接着に寄与する官能基としてはヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、カルボン酸ハライド基、カーボネート基、酸アミド基、アミノ酸、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、スルホン酸ハライド、エポキシ基、シアノ基などが好ましく、これらの少なくとも1種以上を含フッ素ポリマーの分子末端または側鎖に含有するものが好ましい。

本発明の薄層被膜に用いる含フッ素ポリマーに含まれる親水性の官能基は薄膜の形成に効果的に作用すると同時に、基材への直接接着性を付与する効果を有しているものである。

本発明の薄層被膜に用いる親水性基を有する含フッ素ポリマーの接着性を強化するために、さらに接着性を付与する親水性基以外の官能基（エポキシ基やシアノ基など）を導入しても良い。なかでも、ヒドロキシル基が耐熱性も良好で、基材に直接強固に被膜の透明性も低下させないで接着させることが可能であり好ましい。具体的には、前述の親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーの具体例と同様、接着性を付与する官能基を有したエチレン性単量体と含フッ素エチレン性単量体との共重合体が好ましい。

本発明の含フッ素ポリマーの連続層からなる薄層被膜は、親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーのみから構成されるものであっても当然よいが、被膜の透明性、熱線や光線透過性を低下させない範囲で、また基材との接着性を低下させない範囲で官能基を有さない含フッ素ポリマーや、非フッ素系材料（無機材料、有機材料）を

含んでいても良い。

特に官能基を有さない含フッ素ポリマーを含む被膜は、透明性や熱線、光線透過性を低下させないで、耐熱性や非粘着性を改善できる点で好ましい。

本発明の（Ａ）親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーと（Ｂ）官能基を有さない含フッ素ポリマーからなる薄層被膜は、

- i) （Ａ）からなる層と（Ｂ）からなる層の２層以上からなる被膜であって、トータル膜厚が $3\mu\text{m}$ 未満の薄層被膜であっても良いし、
  - ii) （Ａ）と（Ｂ）の混合組成物からなる層を有する $3\mu\text{m}$ 未満の薄層被膜
- であっても良い。

なかでも i) のような多層構造であって、（Ａ）からなる層が基材と（Ｂ）からなる層の間に位置した構造のものが、（Ａ）がもつ基材との密着性や透明性を、（Ｂ）がもつ耐熱性、非粘着性、防汚性などを効果的に利用できる点で好ましい。

官能基を有さない含フッ素ポリマーとしては、耐熱性が高く、非粘着性、防汚性の高いものから選択され、具体的には、結晶融点またはガラス転移点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $250^{\circ}\text{C}$ 以上、さらには $300^{\circ}\text{C}$ 以上のものが好ましく、対水接触角が $95^{\circ}$ 以上、特に $100^{\circ}$ 以上のものが好ましく選ばれる。

より具体的に、PTFE、PFA、FEP、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）ーヘキサフルオロプロピレン３元共重合体、ETFEなどが好ましい例示である。

本発明の薄層被膜において、(A)に加えて官能基を有さない含フッ素ポリマー(B)を多層で、または、混合して利用する場合、含フッ素ポリマー(B)として好ましいものは、用いる官能基を有する含フッ素ポリマー(A)の構造と同等の構造を有するもので官能基を含まないものであり、具体的には、(A)が前述の(I)(PTFE)タイプ、(II)(PFA、FEPタイプ)である場合は、含フッ素ポリマー(B)はPTFE、FEP、PFA、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)ーヘキサフルオロプロピレン3元共重合体の中から選ばれるのが好ましい。

また(A)が前述の(III)(ETFEタイプ)である場合は、含フッ素ポリマー(B)は、ETFEから選ばれるのが好ましい。

それらの例示によって、基材との密着性や、被膜の透明性、光線、熱線透明率も良好なものとなりうる。

これらのなかでも特に耐熱性と高温での非粘着性を求められる用途(例えば、調理家電など)においては、(A)が前述(II)のPFAまたはFEPタイプのもの、(B)がPTFE、PFAから選ばれる1種以上のものであって、(A)の層と(B)の層の2層以上からなる多層被膜であって、層(A)が層(B)と基材の間に位置する薄層被膜が、密着性、耐熱性、非粘着性において好ましく、さらに透明性や熱線透過性が良好で、意匠性の向上やエネルギー効率の改善などに効果的にはたらく。

本発明の薄層被膜は、金属系基材、セラミック系基材、樹脂系基材など種々の基材に接着可能であり、基材は用途に応じて種々選択される。

金属系基材の金属には金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

金属系基材の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなどの金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられる。

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cu、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅（ブロンズ）、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン（Dニッケル）、ニッケル-アルミニウム（Zニッケル）、ニッケル-ケイ素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。

さらにまた鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、

不感磁性鋼、磁石鋼、鑄鉄類などを用いることができる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、熔融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジング、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施した基材へも接着できる。

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、ショットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材のばあい、その表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの（アルマイト）や、その他前述の表面処理を施したものも用いることもできる。

さらに、前述と同様に表面に他の金属をメッキしたものの、たとえば熔融亜鉛メッキ鋼板、合金化熔融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化被膜を形成させたもの、

電氣的防食法を施したものの（たとえばガルバニック鋼板）などでもよい。

セラミックス系基材としては、たとえばガラス類、陶器、磁器などがあげられる。ガラス類は特に組成は限定されず、石英ガラス、鉛ガラス、無アルカリガラス、アルカリガラスなどがあげられる。

樹脂系基材としては、たとえばアクリル樹脂、ポリカーボネートなどの透明性の高い樹脂；耐熱性エンジニアリングプラスチック、熱硬化性樹脂などの耐熱性樹脂があげられる。耐熱性樹脂としては、たとえばポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリアミドイミド、ポリスルホン、芳香族ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドなどがあげられる。さらにシリコーンゴムやウレタンゴム、EDPMなどのエラストマー性材料にも適用できる。

これらの基材のなかで、被膜を基材に形成する際の加工温度や塗装板の使用温度で分解または変形しないような耐熱性が高い材料が好ましく、200℃以上、好ましくは300℃以上、特に好ましくは380℃以上の耐熱性を有する基材が好ましい。

なかでも、たとえば光線や熱線の反射を目的とする場合の基材としては、反射率の高い金属板が好ましい。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、銀などの金属あるいはこれらの金属を含む合金類（たとえばステンレス鋼板アルミメッキ鋼板など）が好ましくあげられる。金属類以外にも、ガラス系の材料、ガラスに反射率の高い金属類を蒸着などで積層した材料（たとえば鏡類）、シリコン系材料（単結晶シリコン、多結晶シリコン、ア

モルファスシリコン)なども用いることができる。

光線や熱線の透過を目的とする場合には、ガラス類、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の透明性の高い基材が好ましく選ばれる。

本発明の薄層被膜を上記基材にほどこした積層体は、種々の形状をとり得る。基材を所望の形状に加工した後、本発明の薄層被膜をほどこしてもよいし(ポストコート)、たとえば、平板状の基材に本発明の薄層被膜を形成した後、曲げ、プレス、絞りなどの後加工を行ない、所望の形状とすることもできる(プレコート)。

本発明の薄層被膜と反射率の高い基材との積層体は、放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達に対して熱エネルギーの損失を少なく維持した状態で、さらに優れた耐熱性と非粘着性・防汚性・耐薬品性などの機能を付与したものであり、エネルギー効率を長期にわたって、維持することが出来るものである。

したがって、本発明の構造体は、反射板として種々の用途に用いることが出来、さらに放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達の効率が高いことから、熱線反射板として種々の用途に用いることができる。

また本発明の薄層被膜と反射率の高い基材との積層体は、紫外線や可視光線などの光線反射率に対しても、本来基材が有する反射率を低下させずに優れた耐熱性と非粘着性、防汚性、耐薬品性などの機能を付与することができるものである。

また本発明の薄層被膜と光線や熱線の透過性の高い基材との積層体は、本来基材が有する透過率を低下させずに優れた耐熱性と非粘着性・防汚性・耐薬品性などの機



能を付与することができるものである。

本発明の薄層被膜または薄層被膜を基材にほどこした積層体は、特に光線や熱線の透過や反射を必要とする用途に対し、特に効果的に含フッ素ポリマーの耐熱性、非粘着性、防汚性などの優れた性質を付与することができる。

熱線の反射を必要とする用途としては、つぎのものがあげられる。

#### (1) 加熱調理器

電気オーブン、電気オーブンレンジ、電気オーブントースター、電子レンジ、製パン用オーブン、ガスオーブン、電磁レンジ、ロースター、魚焼き器、ガスグリル、電気グリルなどの加熱調理器の内壁（たとえば金属基材部分）および扉内面（たとえばガラス基材部分）に適用することによって、食材、油汚れ、焦げ付きの付着防止と、除去の簡便性に効果的に作用するとともに、良好な熱線反射性を利用して損失を少なく均一に食材に熱を伝えることが出来るため、調理時間の短縮化や省エネルギー化に効果的に作用する。

#### (2) 暖房機器

電気ストーブ類、ガスストーブ類などの暖房機器のヒーターの反射板に適用することによって、ほこりや汚れの付着防止、除去の簡便性に効果的に作用すると共に、良好な熱線反射性を利用して暖房時間の短縮、省エネルギー化に効果的に作用する。

可視光や紫外線などの光線の透過性を必要とする用途としては、つぎのものがあげられる。

#### (1) 光学部材

たとえばディスプレイ式タッチパネルスイッチ、複写機のフェイスプレート、オーバーヘッドプロジェクター用フレネルプレート、ディスプレイ用ガラス、ディスプレイ用光学フィルター、ハロゲンランプ、水銀ランプ、ナトリウムランプ、電球、シャンデリア、各種レンズ等の光学部材にほどこし、光学特性を損なわずに耐熱性、防汚性、非粘着性、撥水性を付与することができメンテナンスを大幅に削減できる。

また、さらにディスプレイ類については、含フッ素ポリマーの低屈折率性を利用して、防汚性、撥水性、非粘着性を有する反射防止膜としての用途にも効果的に利用できる。

## (2) 液晶表示装置

液晶パネルやカラーフィルター基材、偏光板などにほどこすことによって、透明性や均一性を低下させずに、撥水性、防汚効果の高い保護膜を提供することができ、付着異物による画像不良を防止できる。また、さらにこれらの液晶表示装置の表面にほどこし、上記効果に加えて含フッ素ポリマーの低屈折率性を利用して、反射防止膜としての用途にも効果的に利用できる。

本発明の薄層被膜を小型精密機械部品などの形状、サイズの精度を必要とする用途にほどこすことによって、形状、サイズを変化させずに含フッ素ポリマーの耐熱性や、非粘着性、離形性、摺動性を精密部品に付与することができる。たとえば、とくに歯車、ローター、回転軸、クランク、タービンなどのマイクロマシーンなどの機械部品にほどこすことによって、部品の寸法精度を変えることなく、耐熱性、摺動性、非粘着性を付与することが

でき、摩擦抵抗が低く、潤滑剤を実用上使わないで自己潤滑性を付与できる点で好ましい。

上記の作用効果以外にも本発明の薄層被膜をほどこすことによって、透明性、意匠性を保つことが必要な、または好ましい種々の用途に対して含フッ素ポリマーの優れた特性を付与できる。利用可能な用途、部材についてさらに以下に列挙する。

(A) 刃物の例：包丁、鋏、ナイフ、カッター、彫刻刀、剃刀、バリカン、鋸、カンナ、ノミ、錐、千枚通し、バイト、ドリルの刃、ミキサーの刃、ジューサーの刃、製粉機の刃、芝刈り機の刃、パンチ、押切り、ホッチキスの刃、罐切りの刃、または手術用のメス等。

(B) 針の例：鍼術用の針、縫い針、ミシン針、畳針、注射針、手術用針、安全ピン等。

(C) 窯業製品の例：陶磁器製、ガラス製、セラミック製またはほうろうを含む製品等。たとえば衛生陶磁器（たとえば便器、洗面器、風呂等）、食器（たとえば、茶碗、皿、どんぶり、湯呑、コップ、瓶、コーヒー沸かし容器、鍋、すり鉢、カップ等）、花器（水盤、植木鉢、一輪差し等）、水槽（養殖用水槽、鑑賞用水槽等）、化学実験器具（ビーカー、反応容器、試験管、フラスコ、シャーレ、冷却管、攪拌棒、スターラー、乳鉢、バット、注射器）、瓦、タイル、ほうろう製食器、ほうろう製洗面器、ほうろう製鍋。

(D) 鏡の例：手鏡、姿見鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡、自動車用鏡（バックミラー、サイドミラー）、ハーフミラー、ショーウィンドー用鏡、デパートの商品売り場の鏡等。

(E) 成形用部品の例：プレス成形用金型、注型成形用金型、射出成形用金型、トランスファー成形用金型、真空成形用金型、吹き込み成形用金型、光硬化性樹脂用の金型、押し出し成形用ダイ、インフレーション成形用口金、繊維紡糸用口金、カレンダー加工用ロールなど。

(F) 装飾品の例：時計、宝石、真珠、サファイア、ルビー、エメラルド、ガーネット、キャッツアイ、ダイヤモンド、トパーズ、ブラッドストーン、アクアマリン、サードニックス、トルコ石、瑪瑙、大理石、アメジスト、カメオ、オパール、水晶、ガラス、指輪、腕輪、ブローチ、ネクタイピン、イヤリング、ネックレス、貴金属装飾製品、白金、金、銀、銅、アルミニウム、チタニウム、錫あるいはそれらの合金やステンレス製メガネフレーム等。

(G) 食品成形型の例：ケーキ焼成用型、クッキー焼成用型、パン焼成用型、チョコレート成形用型、ゼリー成形用型、アイスクリーム成形用型、オープン皿、製氷皿等。

(H) 調理器具の例：鍋、釜、やかん、ポット、フライパン、ホットプレート、焼き物調理用網、油切り、タコ焼きプレート等。

(I) 家庭電化製品の例：テレビジョン、ラジオ、テープレコーダー、オーディオ、CD、冷凍関係機器の冷蔵庫、冷凍庫、エアコン、ジューサー、ミキサー、扇風機の羽根、照明器具、文字盤、パーマ用ドライヤー、換気扇、アイロン、洗濯機の洗濯槽等。

(J) スポーツ用品の例：スキー、釣竿、棒高跳び用のポール、ボート、ヨット、ジェットスキー、サーフボー

ド、ゴルフボール、ボーリングのボール、釣糸、魚網、釣り浮き等。

(K) 乗り物部品に適用する例：

(1) FRP (繊維強化樹脂) : 外板バンパー、エンジンカバー

(2) フェノール樹脂 : プレーキ

(3) ポリアセタール : ワイパーギヤ、ガスバルブ、キャブレター部品

(4) ポリアミド : ラジエータファン

(5) ポリアリレート : 方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング

(6) ポリブチレンテレフタレート : リヤエンド、フロントフェンダ

(7) ポリアミノビスマレイミド : エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンションドライブシステム

(8) ポリフェニレンオキシド : ラジエーターグリル、ホイールキャップ

(9) 不飽和ポリエステル樹脂 : ボディ、燃料タンク、ヒータハウジング、計器板

(10) その他 : 窓ガラス、ヘッドライトカバー、自動車用アルミホイール、エンジン廻りの部品、たとえばピストン、インジェクターノズル等。

(L) 事務用品の例 : 万年筆、ボールペン、シャープペンシル、筆入れ、バインダー、机、椅子、本棚、ラック、電話台、物差し、製図用具等。

(M) 建材の例 : 屋根材、外壁材、内装材。屋根材として窯瓦、スレート瓦、トタン (亜鉛メッキ鉄板) 等。外

壁材としては木材（加工木材を含む）、モルタル、コンクリート、窯業系サイジング、金属系サイジング、レンガ、石材、プラスチック材料、アルミニウム等の金属材料など。内装材としては木材（加工木材を含む）、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、紙、繊維等。

（N）石材の例：花コウ岩、大理石、みかげ石等。たとえば建築物、建築材、芸術品、置物、風呂、墓石、記念碑、門柱、石垣、歩道の敷石等。

（O）住宅設備の例：トイレ、洗面台、システムキッチンの壁、扉および流し台、レンジフード、ドア、浴槽、水栓金具等。

（P）OA機器部品の例：ロール（定着、加圧）、ベルト（定着）、コンタクトガラス、インクジェットプリンターの部品（ノズル等）、分離つめ、排紙コロ等。

（Q）電気・電子部品：プリント基板の保護・防湿材料または部品、電気機器リード線や端子の絶縁防湿処理材料または部品、電気・電子部品の絶縁・保護・防湿材料または部品、エレクトレット、プリント基板離型用金属板等。

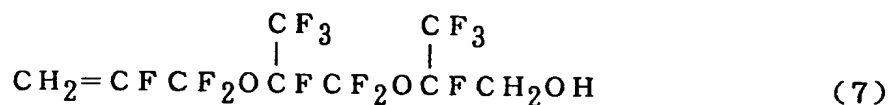
（R）その他、魔法瓶、真空系機器等、あるいは電力送電用碍子またはスパークプラグ等の撥水撥油防汚効果の高い高耐電圧性絶縁碍子等。

製造例1（ヒドロキシシル基を有するPFAからなる水性分散体の製造）

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた3リットルステンレス製オートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム13.5gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス2

0 m l を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ（1，1，9，9－テトラハイドロ－2，5－ビストリフルオロメチル－3，6－ジオキサー－8－ノネノール）（式（7））



の 1 . 8 g、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）16 . 5 g を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 70℃ に保った。

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（T F E）を内圧が 8 . 5 k g f / c m<sup>2</sup> G となるように圧入した。

ついで、過硫酸アンモニウム 0 . 15 g を水 5 . 0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7 . 5 k g f / c m<sup>2</sup> G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8 . 5 k g f / c m<sup>2</sup> まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 40 g 消費されるごとに、前記のヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の 1 . 9 g を計 9 回（計 17 . 1 g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約 400 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかかった半透明の水性分散体 1950 g をえた。

えられた水性分散体中のポリマーの濃度は 21 . 7 %、

動的光散乱法で測定した粒子径は 74 nm であった。また、えられた水性分散体の一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた共重合体の組成は、 $^{19}\text{F}$ -NMR 分析、IR 分析により、TFE / PPVE / (式(7)で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 98.0 / 1.0 / 1.0 モル% であった。

また赤外スペクトルは 3620 ~ 3400  $\text{cm}^{-1}$  に -OH の特性吸収が観測され、DSC 分析により、 $T_m = 318^\circ\text{C}$ 、DTGA 分析により 1% 熱分解温度  $T_d = 379^\circ\text{C}$  であった。

製造例 2 (カルボキシル基を有する PTFE からなる水性分散体の製造)

製造例 1 と同じオートクレーブに純水 1500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 9.0 g を入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス 20 ml を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ-(9,9-ジハイドロ-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサ-8-ノネン酸) (式(8)):



1.8 g を窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を 70  $^\circ\text{C}$  に保った。攪拌を行いながらテトラフルオロエチレン(TFE)を内圧 8.5  $\text{kgf/cm}^2\text{G}$  となるように圧入した。

ついで、過硫酸アンモニウム 0.15 g を水 5.0 g に溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。



重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、 $7.5 \text{ kg f / cm}^2 \text{G}$ まで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで $8.5 \text{ kg f / cm}^2 \text{G}$ まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが $40 \text{ g}$ 消費されるごとに、前記のカルボキシシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（式（8）で示される化合物）の $1.8 \text{ g}$ を計3回（計 $5.4 \text{ g}$ ）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが $160 \text{ g}$ 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性分散体 $1670 \text{ g}$ をえた。えられた水性分散体中のポリマーの濃度は $10.0\%$ 、粒子径は $79.0 \text{ nm}$ であった。

製造例1と同様にして、水性分散体の一部をとり白色固体を単離した。同様にしてえられた白色固体を分析した。

$\text{T F E} / (\text{式 (8) のカルボキシシル基を有する含フッ素単量体}) = 98.8 / 1.2 \text{ モル\%}$

$T_m = 310^\circ \text{C}$

$1\% \text{ 熱分解温度 } T_d = 313^\circ \text{C}$

なお、赤外ペクトルは $3680 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{OH}$ 、 $1790 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{C=O}$ の特性吸収が観測された。製造例3（官能基を有さないPFAの水性分散体の合成）

製造例1において、パーフルオロー（1，1，9，9－テトラヒドロ－2，5－ビストリフルオロメチル－3，6－ジオキサ－8－ノネノール）（式（7）で示される化合物）を用いなかったこと以外は、製造例1と同

様にして乳化重合を行い、官能基を含まない P F A の水性分散体 1 9 2 0 g をえた。

水性分散体中のポリマーの濃度は 2 1 . 6 %、粒子径は 1 5 6 n m であった。製造例 1 と同様に白色固体を単離し、分析した。

$T F E / P P V E = 9 9 . 3 / 0 . 7$  モル %

$T m = 3 1 7 ^{\circ} C$

1 % 熱分解温度  $T d = 4 7 9 ^{\circ} C$

なお赤外スペクトルでは - O H の特性吸収は観測されなかった。

#### 製造例 4 (塗料用水性分散体の作製)

製造例 1 で得られたヒドロキシル基を有する P F A の水性分散体に、ノニオン性界面活性剤ノニオン H S - 2 0 8 (日本油脂(株)製)をヒドロキシル基を有する P F A のポリマー重量に対して 9 . 0 重量 % になるように加え、均一に攪拌した。この溶液をポリマー濃度で 4 0 % まで濃縮した。

#### 製造例 5 (ヒドロキシル基を有する P F A の合成)

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 6 リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水 1 5 0 0 m l を入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン (R - 1 1 4) 1 5 0 0 g を仕込んだ。

ついで、パーフルオロ - (1, 1, 9, 9 - テトラハイドロ - 2, 5 - ビストリフルオロメチル - 3, 6 - ジオキサー - 8 - ノネノール) (式 (7) で示される化合物) の 5 . 0 g、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) 1 3 0 g、メタノール 1 8 0 g を窒素ガス

を用いて圧入し、系内の温度を 35℃ に保った。

攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス (TFE) を内圧が 8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G となるように圧入した。ついで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 0.5 g を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5 kgf/cm<sup>2</sup>G まで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで 8.0 kgf/cm<sup>2</sup> まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約 60 g 消費されるごとに、前記ヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体 (前記式 (7) で示される化合物) の 2.5 g を計 9 回 (計 22.5 g) 圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約 600 g 消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよび R-114 を放出した。

えられたポリマーを水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより 710 g の白色固体をえた。えられたポリマーの組成は <sup>19</sup>F-NMR 分析、IR 分析により TFE/PPVE/(式 (7) で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体) = 97.0/2.0/1.0 モル% であった。また、赤外スペクトルは 3620 ~ 3400 cm<sup>-1</sup> に -OH の特性吸収が観測された。DSC 分析により T<sub>m</sub> = 305℃、DTGA 分析により 1% 熱分解温度 T<sub>d</sub> = 375℃ であった。高化式フローテスターを用いて直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルを用い、372℃ で予熱 5 分間、荷重 7 k

$g / cm^2$  でメルトフローレートを測定したところ  $32 g / 10 min$  であった。

製造例 6 (ヒドロキシシル基を有する P F A 粉体塗料の製造)

製造例 5 でえたヒドロキシシル基を有する P F A 粉末(見掛比重 0.5、真比重 2.1、平均粒径 600 ミクロン)をローラーコンパクター(新東工業(株)製 B C S - 25 型)で幅 60 mm、厚さ 5 mm のシート状に圧縮した。つぎに解砕機で約 10 mm 径に解砕し、さらに粉碎機(奈良機械製作所製 コスモマイザー N - 1 型)を用いて、室温で 11000 rpm で微粉碎した。つぎに分級機(新東京機械(株)製 ハイボルダー 300 S D 型)で 170 メッシュ(88 ミクロン目開き)以上の粗粉子を取り除き、ヒドロキシシル基を有する P F A 粉体塗料をえた。その粉末の見掛密度は  $0.7 g / ml$ 、平均粒径  $20 \mu m$  であった。

製造例 7 (ヒドロキシシル基を有する P F A の押出によるフィルムの作製)

製造例 5 でえた白色固体から 2 軸押出機(東洋精機(株)製 ラボプラスチックミル)を用いて  $350 \sim 370^\circ C$  で押出しを行いペレットを作製した。そのペレットを用い、単軸押出機(東洋精機(株)製 ラボプラスチックミル)にて  $360^\circ C \sim 380^\circ C$ 、ロール温度  $120^\circ C$  で押出を行ない、幅 10 cm、厚さ  $50 \mu m$  のフィルムをえた。

製造例 8

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた 1 リットルのステンレス製オートクレーブに、酢酸ブチル 250 g、ピバリン酸ビニル(V P i) 36.4 g、フッ素

を有さないヒドロキシル基含有単量体として、4-ヒドロキシルブチルビニルエーテル (HBVE) 32.5 g、イソプロポキシカルボニルパーオキサイド 4.0 g を仕込み、0℃に氷冷し、窒素ガスで充填置換したのち真空にし、イソブチレン (IB) 47.5 g とテトラフルオロエチレン (TFE) 142 g を仕込んだ。

攪拌を行いながら 40℃ に加熱し、30 時間反応させ、反応容器内圧力が 2.0 kg/cm<sup>2</sup> 以下に下がった時点で反応を停止した。オートクレーブを冷却し、未反応のガスモノマーを放出したところ、含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液がえられた。ポリマー濃度は 45% であった。

えられた含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液から、再沈法により含フッ素ポリマーを取り出し、充分減圧および乾燥させることにより白色固体として単離した。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>19</sup>F-NMR 元素分析によりえられた含フッ素ポリマーを分析したところ、TFE/IB/VPi/HBVE = 44/34/15/7 モルからなる共重合体であった。DTGA 分析による 1% 熱分解温度は 220℃、DSC 分析においては結晶融点はなかった。

#### 実施例 1

##### (1) 基材の前処理

150 × 35 × 0.5 (mm) (厚さ 0.5 mm) の純アルミニウム板 (A1050P) を用いアセトンにより脱脂した。

##### (2) 塗布 (ティップ法)

製造例 1 で得たヒドロキシル基含有 PFA の水性分散液に上記アルミニウム板を浸漬、引き上げ速度 30 mm

／minにて引き上げ、ウェット塗膜を形成した。

### (3) 焼成

(2)で得たウェット塗膜を室温にて風乾し、380℃で15分間焼成し、アルミニウム上に含フッ素ポリマーかななる薄層被膜を設けた積層体を得た。

### (4) 評価

#### ① 含フッ素ポリマーの薄層被膜の厚さの観測

原子間力顕微鏡：AFM装置（セイコー電子（株）SPI3800）にて含フッ素ポリマーの薄層被膜の厚さを測定した。

#### ② 含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率の測定

上記(3)で得た積層体の一部分を切断し、5%希塩酸に浸し、アルミニウム板を完全に溶かし、フィルム状の被膜（含フッ素ポリマーからなる層）を単離した。えられた被膜をFT-IR装置にて400～4000cm<sup>-1</sup>の範囲での平均透過率を測定した。

#### ③ 対水接触角

接触角計で室温にて(3)で得た積層体表面の対水接触角を測定した。

#### ④ 耐摩耗試験

ラビンテスター（大平理化工業（株）製）にて綿布（ASAHI CHEMICAL製BEMCOT（登録商標）M-3）を用い250g/cm<sup>2</sup>の荷重で前記積層体表面を1000往復摩擦した後の対水接触角を測定した。

#### ⑤ 耐熱性試験

前記積層体を300℃に設定した熱風乾燥器に入れ、100時間後取り出し、室温に冷却後、対水接触角を測定した。

## ⑥ 耐熱水性試験

前記積層体を98℃の熱水に100時間浸漬させた後、外観変化を観察した。さらに変化のないものは、対水接触角を測定した。

①～⑥の測定結果を表1に示す。

### 実施例 2

引き上げ速度を30mm/minから100mm/minに速くしてディップ塗装した以外は実施例1と同様にしてヒドロキシル基含有PFAとアルミニウムの積層体を作製し、評価を行った。結果を表1に示した。

### 比較例 1

#### (1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

#### (2) 塗布

製造例4で得たヒドロキシル基含有PFAの塗料用水性分散体を10ミルアプリケーションを用いてアルミニウム板上に塗布し、ウェット塗膜を得た。

#### (3) 焼成

(2)で得たウェット塗膜を風乾後、400℃で5分間焼成し、積層体をえた。

#### (4) 評価

渦電流膜厚計を用いて被膜の膜厚を測定した以外は実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

### 比較例 2

製造例1で得たヒドロキシル基を有するPFAの水性分散体にかえて、製造例3で得た官能基を有さないPFAの水性分散体を用いた以外は、実施例1と同様にして、積層体の作製および評価を行った。結果を表1に示す。

### 比較例 3

#### (1) 基材の前処理

実施例 1 と同様に行った。

#### (2) 塗布 (粉体静電塗装)

製造例 6 でえたヒドロキシル基を有する P F A 粉体塗料を、静電粉体塗装機 (岩田塗装 (株) 製 G X 3 3 0 0 型) を用い、室温で印加電圧 4 0 k V で静電塗装した。

#### (3) 焼成

塗装板を 3 3 0 °C で 1 5 分間焼成し積層体を得た。

#### (4) 評価

実施例 3 と同様に行った。

### 比較例 4

#### (1) 基材の前処理

実施例 1 と同様に行った。

#### (2) 塗布

製造例 8 で得た含フッ素ポリマー (4 5 % 酢酸ブチル溶液) を酢酸ブチルでポリマー濃度 2 0 % に希釈した。上記 2 0 % 溶液を 1 0 ミルのアプリーケーターを用いてアルミニウム板上に塗布した。

#### (3) 焼成

(2) で得た塗板を 1 2 0 °C で 1 5 分間焼成し、積層体を得た。

#### (4) 評価

比較例 1 と同様に行った。

### 比較例 5

製造例 7 で得たヒドロキシル基含有 P F A の 5 0  $\mu$  m のフィルムの赤外線透過率のみを実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示す。



表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
基材	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	—
含フッ素ポリマー層	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	PFA	OH基含有 PFA	製造例 8 の ポリマー	OH基含有 PFAフィルム
被覆の方法	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	アプリケーションター	ディップ法 (10mm/min)	粉体静電塗装	アプリケーションター	—
含フッ素ポリマー層 の外観	透明	透明	透明	半透明	透明	透明	透明
含フッ素ポリマー層 の厚さ (μm)	0.082	0.17	3.0	0.40	12	2.0	50
含フッ素ポリマー層 の赤外線透過率 (%)	98以上	98以上	92.8	97.0	80.5	—	51.1
対水接触角 (度)	112	110	115	115	110	90	—
摩耗試験後の 対水接触角 (度)	105	108	115	40 (100往復目)	110	90	—
耐熱水性試験後の 対水接触角 (度)	120	120	120	116	115	黄変、発泡	—
耐熱水性試験後の 対水接触角 (度)	104	109	116	剥離	107	剥離	—

### 実施例 3 ～ 6

#### (1) 基材の前処理

SUS 430 ブライトアニール板を用いて、トルエン脱脂、アセトン洗浄、水洗を行った後、 $\text{NaCO}_3$  60 g / リットル +  $\text{NaOH}$  20 g / リットルのアルカリ混浴 (85℃) に浸し、20 分間脱脂したのち、純水で洗浄、乾燥した。

#### (2) 塗布、(3) 焼成

上記基材を用いて、それぞれ実施例 3 は 10 mm / min、実施例 4 は 50 mm / min、実施例 5 は 100 mm / min の引き上げ速度でディップ塗装および焼成を実施例 1 と同様に行った。実施例 6 は比較例 1 と同様に塗布および焼成を行い、積層体を得た。

#### (4) 評価

##### ① 被膜の厚さの測定

実施例 3、4、5 は実施例 1 と同様、実施例 6 は比較例 1 と同様に行った。

② 対水接触角、③ 耐摩耗試験、④ 耐熱性試験および⑤ 耐熱水性試験については実施例 1 と同様にして行った。

##### ⑥ 赤外線反射率の測定

(i) FT-IR 装置 1760 X 型 (パーキンエルマー社製) に正反射装置を取り付け、空気中で試験板に対して入射角 45 度での反射率を測定した。4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  の範囲の積分平均反射率をアルミ蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。

(ii) FT-IR 装置 IFS-120 HR (Bruker 社製) に正反射装置を取り付け、真空中で入射角 11 度での反射率を測定した。4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  の範囲の積分

平均反射率を金蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。

結果を表 2 に示す。

#### ⑦ 可視光線反射率

日立分光光度計 U - 3 4 1 0 にて 5 5 0 n m における反射率を測定した。結果は基材の反射率を 1 0 0 % としたときの相対値とした。

結果を表 2 に示す。

#### 比較例 6

基材を実施例 3 記載の S U S 板にかえた以外は比較例 2 と同様にして積層体を作製し、得られた積層体は実施例 3 と同様にして評価した。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 7

基材を実施例 3 記載の S U S 板にかえた以外は比較例 3 と同様にして積層体を作製し、得られた積層体を実施例 6 と同様にして評価した。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 8

実施例 3 と同様に前処理した S U S 板の赤外線反射率を実施例 3 と同様にして測定した。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 7

製造例 1 で得たヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体にかえて、製造例 2 で得たカルボキシル基を有する P T F E からなる水性分散体を用いた以外は、実施例 3 と同様にして ( 1 ) S U S 4 3 0 B A 板の前処理、( 2 ) 塗布、( 3 ) 焼成および ( 4 ) 評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 6	比較例 7	比較例 8
基材	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA
合フッ素ポリマー層	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	COOH基 含有PTFE	PFA	OH基含有 PFA	—
被覆の方法	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (50mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (10mm/min)	粉体静電塗装	—
合フッ素ポリマー層 の外観	透明	透明	透明	透明	透明	半透明	透明	—
合フッ素ポリマー層 の厚さ (μm)	0.08	0.15	0.18	1.2	0.1	0.3	11	—
対水接触角 (度)	110	115	112	115	117	115	112	—
摩擦試験後の 対水接触角 (度)	104	106	108	110	107	40 (100往復目)	112	—
耐熱性試験後の 対水接触角 (度)	120	120	120	120	108	118	117	—
耐熱水性試験後の 対水接触角 (度)	104	106	106	110	102	剥離	115	—
赤外線反射率 (%) (i) 45度正反射率 (ii) 11度正反射率	88 85	87 86	87 86	75 —	88 84	80 —	37 —	88 85
可視光線反射率 (%)	111.5	113.4	99.9	92.4	105	74.9	21	100

### 製造例 9 (塗料用水性分散体の合成)

製造例 1 で得たヒドロキシル基を有する P F A からなる水性分散体 5 0 0 g にノニオン性界面活性剤ノニオン H S - 2 0 8 (製造例 4 と同じもの) 1 0 g を加え均一に攪拌した。ポリマー濃度は 2 0 % であった。

### 実施例 8

#### (1) 基材の前処理

1 0 0 × 5 0 × 1 . 5 (mm) の無アルカリガラス板を中性洗剤で洗浄した後、乾燥させた。

#### (2) 塗布 (スプレー法)

製造例 9 で得たヒドロキシル基を有する P F A からなる塗料を用いて、エアスプレーで膜厚が 1 μm となるように塗布した。

#### (3) 焼成

(2) で得たウエット塗膜を 9 0 °C で 1 0 分間赤外乾燥した後、3 5 0 °C で 1 5 分間焼成し、積層体を得た。

#### (4) 評価

##### ① 対水接触角

実施例 1 と同様にして行った。

##### ② 密着性試験

J I S K 5 4 0 0 に基づき、基盤目試験を行い、セロテープ引きはがしによって何マスが残存するかを評価した。

##### ③ 耐摩耗性試験

実施例 1 と同様にして行った。

##### ④ 耐熱性試験

積層体を 3 0 0 °C に設定した熱風乾燥器に入れ、1 0 0 時間後取出し、室温で冷却後、対水接触角および、上

記②と同様の密着性試験を行った。

#### ⑤耐熱水性試験

積層体を98℃の熱水に100時間浸漬させた後の対水接触角と②と同様の密着性試験を行った。

#### ⑥可視光透過率

分光光度計（実施例3と同じもの）を用いて、上記積層体の550nmにおける透過率を測定した。結果を表3に示す。

#### 実施例9

無アルカリガラスにかえて、石英ガラスを用いた以外は実施例8と同様にして（1）基材の前処理、（2）塗布、（3）焼成、（4）評価を行った。結果を表3に示す。

#### 実施例10

150×70×0.1（mm）のポリイミドフィルム（デュポン（株）製、カプトンフィルム）を用いて、実施例8と同様にして塗布および焼成を行い、積層体を得た。対水接触角、密着性試験、耐熱性試験、耐熱水性試験を、それぞれ実施例8と同様にして行った。結果を表3に示す。

#### 比較例9～10

製造例9で得たヒドロキシル基を有するPFAからなる水性分散体から合成された塗料にかえて、官能基を有さないPFAの水性ディスパーション（ダイキン工業（株）製ネオフロンPFAディスパーションAD-2CR）を用いた以外は、比較例9は実施例9と同様にして、比較例10は実施例10と同様にして積層体の作成と評価を行った。結果を表3に示す。

製造例 10 (OH 基含有 PFA と PES からなる塗料の作製)

製造例 9 で得たヒドロキシル基を有する PFA からなる塗料用水性分散体 150 g と、ポリエーテルスルホン (住友化学工業 (株) 製) を水に分散させ 25 % の水性分散体としたもの 80 g を混合し、均一に攪拌、分散させた。(ヒドロキシル基含有 PFA : PES = 60 : 40 重量%)

製造例 11 (官能基を有さない PFA からなる塗料用水性分散体の作製)

製造例 1 で得たヒドロキシル基を有する PFA からなる水性分散体にかえて、製造例 3 で得た官能基を有さない PFA の水性分散体を用いた以外は、製造例 9 と同様にして、塗料用水性分散体を作製した。ポリマー濃度は 19.8 重量% であった。

製造例 12 (官能基を有さない PFA と PES からなる塗料の作製)

製造例 9 で得たヒドロキシル基を有する PFA からなる塗料用分散体にかえて、製造例 11 でえた官能基を有さない PFA からなる塗料用水性分散体を用いた以外は、製造例 10 と同様にして、PFA と PES (PFA : PES = 60 : 40 重量%) からなる塗料を作製した。

実施例 11

(1) 基材の前処理

150 × 70 × 0.5 (mm) の SUS 430 ブライトアニール (BA) 板を用い、アセトンにより脱脂した。

(2) 塗布

i) アンダーコートの塗布

製造例 10 でえた OH 基含有 P F A と P E S からなる塗料を用いエアスプレーで膜厚が  $1\ \mu\text{m}$  となるように塗布した後、 $90^\circ\text{C}$  で 10 分間赤外乾燥した。

ii) トップコートの塗布

上記乾燥塗布の上から、P T F E ディスパーション(ダイキン工業(株)製ポリフロン P T F E ディスパーション D-1) を水で 20 重量%に希釈したものをエアスプレーで膜厚  $1\ \mu\text{m}$  (計  $2\ \mu\text{m}$ ) となるように塗布した。

(3) 焼成

(2) で得た塗膜を  $90^\circ\text{C}$  で 10 分間赤外乾燥した後  $380^\circ\text{C}$  で 15 分間焼成し、積層体を得た。

(4) 評価

① 対水接触角

② 耐摩耗性試験

①、②については実施例 1 と同様にして行った。

③ 耐熱性試験

実施例 1 と同様に  $300^\circ\text{C}$  で 100 時間加熱後の対水接触角と、加熱後の積層体を上記 ② と同様の耐摩耗性試験を行った。

④ 高温非粘着性試験

塗膜表面にしょうゆ / 砂とう = 50 / 50 重量%に混合したものを直径約 1 cm 程度の円状にたらし、 $300^\circ\text{C}$  の熱風乾燥器で 20 分間加熱した。冷却後炭化したものを水で湿らせた綿布でふきとり、ふきとりあとの塗膜外観を目視で観察した。焦げつきあとの残り具合と、被膜に欠陥が生じていないかどうかを評価した。

⑤ 赤外線反射率



実施例 3 と同様に  $45^{\circ}$  での正反射率を測定した。それぞれの結果を表 4 に示す。

#### 実施例 1 2

基材としてクロム酸処理を施した SUS 430 BA 板を用い、アンダーコート用の塗料として製造例 9 で得たヒドロキシル基を有する PFA からなる塗料用水性分散体を用いた以外は実施例 1 1 と同様に積層体の作製（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### 実施例 1 3

トップコート用の塗料として PFA ディスパーション（ダイキン工業（株）製ネオフロン PFA ディスパーション AD-2CR）を水で 20% に希釈したものを用いた以外は実施例 1 2 と同様にして積層体の作製（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### 比較例 1 1

アンダーコート用の塗料として、製造例 1 0 で得た OH 基含有 PFA と PES からなる塗料にかえて、製造例 1 2 で得た PFA と PES からなる塗料を用いた以外は実施例 1 1 と同様にして積層体の作成（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

#### 比較例 1 2

アンダーコート用の塗料として、製造例 9 で得たヒドロキシル基を有する PFA からなる塗料用水性分散体にかえて、製造例 1 1 で得た官能基を有さない PFA からなる塗料用水性分散体を用いた以外は、実施例 1 2 と同様にして積層体の作成（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

## 比較例 1 3

アンダーコート用塗料をエアスプレーで膜厚が  $2\ \mu\text{m}$  となるように塗布すること、さらにトップコート用塗料をエアスプレーで膜厚が  $2\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、計  $4\ \mu\text{m}$  の被膜を形成した以外は、実施例 1 3 と同様にして積層体の作成（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

## 比較例 1 4

（2）の塗布工程において製造例 1 2 で得た P F A と P E S からなる塗料のみを用いて、エアスプレーで膜厚  $4\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、トップコートを行なわなかった以外は、比較例 1 3 と同様にして、積層体の作成（前処理、塗布、焼成）および評価を行った。結果を表 4 に示す。

表 3

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 9	比較例 10
基材	無アルカリガラス	石英ガラス	ポリイミドフィルム	石英ガラス	ポリイミドフィルム
含フッ素ポリマー層	OH基含有PFA	OH基含有PFA	OH基含有PFA	PFA	PFA
被覆の方法	スプレー法	スプレー法	スプレー法	スプレー法	スプレー法
含フッ素ポリマー層の外観	透明	透明	透明	透明	透明
含フッ素ポリマー層の厚さ ( $\mu\text{m}$ )	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
対水接触角 (度)	115	118	113	118	115
密着性	100/100	100/100	100/100	0/100	0/100
摩耗試験後の対水接触角 (度)	106	109	110	50以下 (剥離)	50以下 (剥離)
耐熱性試験後の対水接触角 (度)	117	120	118	自然剥離	自然剥離
密着性	100/100	100/100	100/100	-	-
耐熱水試験後の対水接触角 (度)	114	116	119	自然剥離	自然剥離
密着性	100/100	100/100	100/100	-	-
可視光透過率 (550nm) (%)	95	96	-	93	-

表 4

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
基材の種類	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA	SUS430BA
基材の前処理	-	クロム酸処理	クロム酸処理	-	クロム酸処理	クロム酸処理	クロム酸処理
アンダーコートの種類	OH基含有PFA+PES	OH基含有PFA	OH基含有PFA	PFA+PES	PFA	OH基含有PFA	PFA+PES
トップコートの種類	PTFE	PTFE	PFA	PTFE	PTFE	PFA	-
被膜の方法	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 2コート1ベーク	スプレー 1コート1ベーク
被膜の外観	半透明	半透明	透明	半透明	半透明	透明	透明
被膜の厚み (μm)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0
対水接触角 (度)	130	123	118	133	130	118	110
摩耗試験後の 対水接触角 (度)	110	102	103	97	92	115	105
耐熱性試験後の 対水接触角 (度)	129	123	120	132	自然剥離	120	113
耐熱性試験後の 耐摩耗試験 (度)	106	101	105	92	-	118	110
高温非粘着性試験後の 焦げ付き痕	軽い汚染あり	汚染なし	汚染なし	強い汚染あり	強い汚染あり	汚染なし	汚染あり
高温非粘着性試験後の 被膜の状態	剥離なし	剥離なし	剥離なし	完全剥離	完全剥離	剥離なし	剥離なし
赤外線反射率 45度正反射率(%)	81	90	91	79	90	58	38

産業上の利用可能性

本発明によれば、基材そのものが有する反射性や透光性などを低下させずに、耐熱性および非粘着性を有する含フッ素ポリマーの薄層被膜を直接接着させることができる。

## 請求の範囲

1. 基材に直接接着して形成される含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜であって、被膜中の含フッ素ポリマーが親水性の官能基を有し、含フッ素ポリマーの結晶融点が200℃以上であることを特徴とする厚さが3  $\mu$ m未満の薄層被膜。
2. 含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜の厚さが2  $\mu$ m以下である請求の範囲第1項記載の薄層被膜。
3. 含フッ素ポリマーの連続層からなる被膜の厚さが1  $\mu$ m以下である請求の範囲第1項記載の薄層被膜。
4. 被膜中の含フッ素ポリマーの結晶融点が300℃以上である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の薄層被膜。
5. 親水性の官能基がヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれか1種以上である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の薄層被膜。
6. 親水性の官能基を有する含フッ素ポリマーが(a)ヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩またはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有するエチレン性単量体の少なくとも1種0.05～50モル%と、(b)前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体50～99.95モル%とを共重合してなる含フッ素ポリマーである請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の薄層被膜。
7. 官能基を有するエチレン性単量体(a)がヒドロキシル基またはカルボキシル基もしくはカルボン酸塩ま

たはスルホン酸基もしくはスルホン酸塩のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性単量体の少なくとも1種である請求の範囲第6項記載の薄層被膜。

8. 粒子径1～200nmの微粒子状の親水性官能基を有する含フッ素ポリマー0.1～70重量%と水30～99.9重量%からなる請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の薄層被膜を形成するための水性分散体。
9. 請求の範囲第8項記載の水性分散体を用いて基材に塗布した後、含まれる含フッ素ポリマーの結晶融点以上に焼成することを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の薄層被膜の形成方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04472

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>6</sup> C09D127/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>6</sup> C09D127/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-157578, A (Daikin Industries, Limited), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; Par. No. [0089], Examples & EP, 866107, A1 & WO, 97/21776, A1	1-9
X	JP, 97/48774, A1 (Daikin Industries, Limited), 24 December, 1997 (24.12.97), Claims; Examples & EP, 90900, A1	1-9
Y	JP, 63-54409, A (Daikin Industries, Limited), 08 March, 1988 (08.03.98), Claims & EP, 135917, A1 & US, 4544720, A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 1999 (01.11.99)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 1999 (09.11.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04472

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> C09D127/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>8</sup> C09D127/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-157578, A (ダイキン工業株式会社), 17. 6 月, 1997 (17. 06. 97), 特許請求の範囲, 第89段 落, 実施例&EP, 866107, A1&WO, 97/2177 6, A1	1-9
X	WO, 97/48774, A1 (ダイキン工業株式会社), 24, 12月, 1997 (24. 12. 97), 特許請求の範囲, 実施例 &EP, 90900, A1	1-9
A	JP, 63-54409, A (ダイキン工業株式会社), 8. 3 月, 1988 (08. 03. 98), 特許請求の範囲&EP, 13 5917, A1&US, 4544720, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 11. 99

国際調査報告の発送日

09.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克



4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**